

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-026003

(43)Date of publication of application : 29.01.1990

(51)Int.Cl.

H01F 7/02

C22C 38/00

C25D 7/00

(21)Application number : 63-175214

(71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 15.07.1988

(72)Inventor : SATO TAKAFUMI

(54) RARE-EARTH PERMANENT MAGNET HAVING EXCELLENT CORROSION-RESISTANCE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the tight adhesiveness with a foundation and a corrosion-resistance by performing water-solution electrolyte plating with a plating bath containing R ions or Fe ions beforehand.

CONSTITUTION: An electrolyte-plated film for providing corrosion-resistance is electro-deposited by an alkali bath or an acid bath on the surface of R-Fe-B system (wherein R denotes one of rare-earth elements including Y). At that time, at least one type of ions among R ions or Fe ions are contained in the alkali bath or acid bath. Thus, as R ions or Fe ions are contained in plating solution, not only plating metal ions but also R and Fe ions are deposited on a cathode and contained into the plated film. With this constitution, a rare-earth permanent magnet having the tight adhesiveness with a foundation and the excellent corrosion-resistance can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-26003

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 F 7/02
C 22 C 38/00
C 25 D 7/00

識別記号

3 0 3

Z
D
K

庁内整理番号

8525-5E
7047-4K
7325-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 耐食性に優れた希土類永久磁石とその製造方法

⑯ 特 願 昭63-175214

⑰ 出 願 昭63(1988)7月15日

⑱ 発 明 者 佐 藤 隆 文 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

⑲ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性に優れた希土類永久磁石とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. R-Fe-B (但しRはYを含む希土類元素)系磁石合金表面に金属被膜を有する希土類永久磁石において、

上記金属被膜は電着により形成した耐食性を付与する金属よりなる電解めっき膜を含み、上記電解めっき膜はR又はFeを含むことを特徴とする耐食性に優れた希土類永久磁石。

2. R-Fe-B (但しRはYを含む希土類元素)系磁石合金表面に、電解めっき膜をアルカリ性浴又は酸性浴より電着させて、耐食性を付与する耐食性に優れた永久磁石の製造方法において、上記アルカリ性浴又は酸性浴は、Rイオン又はFeイオンの少くとも1種を含むことを特徴とする

る耐食性に優れた希土類永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、R、Fe、Bを主成分とする永久磁石合金に係り、特に耐食性に優れ、磁石特性を改善した希土類永久磁石合金とその製造方法に関するものである。

[従来の技術]

一般に、R-Fe-B系永久磁石合金は、所定の組織から成るインゴットを粉砕し粉末冶金法により焼結して得られる。従来の希土類磁石であるSm-Co系磁石に比較して高い磁気特性を有する。

しかしながら、R-Fe-B系磁石合金は、この金属組成中に極めて酸化し易いNd-Fe固溶体相を含有している為、磁気回路等の装置に組み込んだ場合、通常的环境条件下でもSm-Co系磁石に比べ磁石の酸化による特性の劣化、及びそのばらつきも大きい。更に、磁石から発生した酸

化物の飛散による周辺部への影響も引き起こす。

このため得られた磁石にめっきを施し耐食性を向上させる試みが、特開昭49-86896号公報、あるいは特開昭60-63901号公報などに提案されているが、この場合磁石製造中に発生する酸化を防ぐことは困難である。

従来、水溶性めっき浴にて電解めっきを行うと、素地であるNd-Fe-B磁石表面にめっきは可能であるが、めっき膜と素地との間が密着性が不十分であり、ふくれ、剥離等の欠陥をしばしば生ずることがあり、金属組織中で極めて酸化され易いNd-Fe固溶体相より使用中に錆が発生し耐食性に優れためっき膜を得ることが出来ない問題点を有している。

又、本系磁石合金は、加工された製品が小物とか薄物（例えば厚みが3mm以下）のようなものの場合磁石特性が著しく劣化する現象が生じる。

これは加工された磁石表面でR-Fe-B相が、保磁力発生のために不可欠なNd-rich相に包まれている状態になっているため、表面に露出し

性の被膜をコーティングする必要がある。

この耐酸化性の被膜を形成するにも前述の様に磁石表面がRを主成分とする大気中にて極めて活性な層であるため、その取り扱いが困難であり、通常のコーティングでは、その工程中に磁石表面が酸化してしまうため、コーティング被膜が剥離し、耐食性が悪くなり、さらには磁石特性の劣化を生じる。即ち、磁石特性の改善と耐食性を向上させる方策としては適していないものであった。

そこで本発明は、上記した欠点を解決するためのものでありその技術課題は、あらかじめRイオン又はFeイオンを加えためっき液中にて電解めっきを行うことにより磁石表面のめっき膜中にR、Fe元素が含有し、めっき膜内の表面と内部との間にR及びFeの濃度分布をもつめっき膜が形成され素地との密着性の良いかつ耐食性に優れ、又めっき後熱処理することにより特に小物、薄物等での保磁力の向上した希土類永久磁石合金及びその製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

ているR-Fe-B相の磁化は低い磁場で反転するために生じると考えられる。即ち磁石表面層では保磁力が著しく低下した状態となっている故に、磁石製品が小物あるいは薄物の場合にはこの磁石表面の保磁力低下が磁石体全体の特性に著しく影響し、減磁曲線の角型等を劣化させることが報告されている（特開昭61-281850号公報）。

この対策として加工したR-Fe-B磁石表面へR又はR-T合金をスパッタ、蒸着等により磁石表面にコーティングしたり、さらに熱処理を加えることにより表面の保磁力の回復を図る方策も報告されている。（特開昭61-281850号公報、特開昭62-192566号公報）。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、これらスパッタ等の方法では量産性が著しく低く、しかもコスト高となる問題点を有している。

さらにこのスパッタ方法により表面の保磁力を回復させても、磁石表面は大気中で極めて活性であるRを主成分としているため、その上に耐酸化

本発明によれば、R-Fe-B（但しRはYを含む希土類元素）系磁石合金表面に金属被膜を有する希土類磁石において、上記金属被膜は電着により形成した耐食性を付与する金属よりなる電解めっき膜を含み、上記電解めっき膜はR又はFeを含むことを特徴とする耐食性に優れた希土類永久磁石が得られる。

本発明によれば、R-Fe-B（但しRはYを含む希土類元素）系表面に、耐食性を付与するための電解めっき膜をアルカリ性浴又は酸性浴より電着させる耐食性に優れた希土類永久磁石の製造方法において、上記アルカリ性浴又は酸性浴は、Rイオン又はFeイオンの少くとも1種を含むことを特徴とする耐食性に優れた希土類永久磁石の製造方法が得られる。

ここで、本発明においては、上記Rイオン又はFeイオンの少くとも1種は、 0.01 mol/l ～ 1.0 mol/l の範囲内の濃度であることが望ましい。

ここで、本発明の耐食性に優れた希土類永久磁

石の製造方法において、上記電解めっき膜を電着した後、400℃～1100℃にて熱処理することが望ましい。

通常は金属塩を溶解した水溶液めっき浴にて電解めっきを行うと、素地であるNd-Fe-B磁石合金とめっき膜との密着性があまり良くない。この場合ふくれ剥離等の欠陥がしばしば生じ、金属組織中で極めて酸化され易いNd-Fe固溶体相より使用中に錆が発生し、通常の環境条件下でもその部分より酸化が進行する。

この様に素地とめっき膜との密着性の悪い事が大きな問題となっている。通常密着性を向上させるために、表面状態、前処理工程、めっき条件等の検討を行っているがその効果は十分とは言えない。又、小物や薄物に加工した場合の磁石特性の劣化も大きな問題であった。そこで本発明では使用するめっき液中にあらかじめRイオン又はFeイオンを含有しておく、電解めっき中にめっき用金属イオンはもちろんのこと溶液中のR、Feイオンもカソード上に析出し、めっき膜中に含有

される。この時、めっき液中のR、Feイオンは消費され、アノード側より補給されないで、溶液のイオン濃度は減少してくる。その結果、R、Fe元素が磁石表面から、めっき層表面に向ってしだいに減少する濃度分布をもっためっき膜の形成が可能となり、このめっき膜は素地との密着性が非常に良く、R、Feイオン添加の効果が顕著に見られた。

R、Feイオンを含む水溶液電解めっきに用いられる金属は磁石中に含まれる希土類金属より酸化されにくい金属であれば何でもよく、一般的に酸性電解めっき浴としてNiめっきではワット浴、Cuめっきでは硫酸銅浴、Snめっきでは硫酸浴等が考えられる。一方アルカリ性電解めっき浴として、Cuめっきではピロリン酸銅めっき浴、Snめっきではナトリウム浴あるいはカリウム浴等があげられる。

これら水溶液電解めっき浴中に含まれているRイオン又はFeイオンの量は0.01 mol/l～1 mol/lの範囲が望ましく、0.01 mol/l

以下では、めっき膜中にR、Fe元素が含有する量が少ない為、上記の効果が見られない。又1 mol/l以上ではNdがめっき層中に多く含有する為、めっき層そのものの耐食性が悪くなる為、0.01～10 mol/lの範囲が望ましい。

めっき膜の厚さは、0.1(μm)以下ではめっきが十分に行なわれない為、磁石表面での酸化が進行し、また10(μm)以上では、磁石の単位体積当りに含まれる非磁性部分が多くなり、磁石の磁気性能が低下する為、めっき膜の厚さは0.1～10(μm)の範囲が望ましい。

電解めっきを行う時、通常、試料をめっき液に浸漬した後、電圧を印加して電解めっきを行うのが常である。しかしながらNd-Fe-B磁石試片をめっき液に浸漬し、そのままにしておくと、Nd-Fe固溶体相が溶け出し腐食してしまう。そこで最初から所定の電流密度となるように電圧を印加しながら、めっき液に浸漬し電解めっきを行うと密着性の良いきれいなめっき膜が形成される。

さらに本発明においてめっき後熱処理を施すと、磁石表面とめっき膜との密着性が良くなったり、磁石特性が向上することができる。これは熱処理により原子の拡散が起きる為である。熱処理温度は400℃～1100℃の範囲が望ましく、400℃より低い温度では拡散が十分に起こらず、1100℃以上では焼結体中の粒成長が起こり磁石特性の劣化を招く為である。

本発明によれば、あらかじめRイオン又はFeイオンを含んだめっき浴を用いて電解めっきを行う事により磁石表面に密着性の良く且つ耐食性に優れためっき膜が形成される。さらに熱処理を加える事により磁気特性の向上した実用上非常に有益な磁石を得ることが可能となった。

以下本発明の実施例について説明する。

[実施例]

実施例1

粉末冶金法によって得られた33wt%Nd-1.0wt%B-Fe balの組成をもつ焼結体を1×7×10(mm)の大きさに加工し試料とした。

第1表に示すピロリン酸銅めっき浴(ストライク浴)に、0.1 mol/lのNdイオン、Feイオン溶液を加えた。

以下余白

第 1 表

ピロリン酸銅めっき浴			
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14(g/l)	pH	10.0
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	120(g/l)	電流密度	1.0 A/dm ²
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10(g/l)	時 間	30分
		浴 温	25℃

以下余白

アノード側にCu板、カソード側にNd-Fe-B焼結体試片とし、25℃の浴温中に電流密度1.0 A/dm²で30分間Cuめっきを行った。

上記条件下で約10μmの厚みをもったCuめっき膜がNd-Fe-B磁石表面にめっきされた。この時素地とCuめっきとの密着性も非常に良く、のりの良いCuめっき膜が得られた。

このめっき膜内の断面をE.D.X(エネルギー分散型X線分析装置)により組成分析を行った。その結果を第2表に示す。

第 2 表 (wt%)

	Nd	Fe	Cu
A	0.7	3.5	95.8
B	0.5	2.4	97.1
C	0.2	1.8	98.0

Nd-Fe-B磁石表面近くのめっき膜にはNd、Feが他より多く、めっき膜内にはNd、Feの濃度分布が見られる。

密着力試験として試片に外力(摩擦、折り曲げ、衝撃等)を加えた時の影響を定性的に確かめた結

果を第3表に示した。

以下余白

第 3 表

試験法	方 法	めっき膜 (Nd, Fe 有)	めっき膜 (Nd, Fe 無)
摩損試験	丸味のある金属片で めっきをこする (10回)	ふくれ 無	ふくれ 有
折曲げ試験	90度前後に曲げる (1回)	剥離 無	剥離 有
衝撃試験	鋼球でめっき面を たたく2000回/分	10秒以内では剥離 ふくれ 無	10秒以内で剥離 ふくれ 有

1500時間耐食性試験を行った時の結果を第5表に示す。

第 5 表

	めっき膜 (Nd, Fe 有)	めっき膜 (Nd, Fe 無)
Cuめっき	Cuが酸化し、金属光沢はなくなるが、 被膜の剥離、ふくれなし	Cuが酸化し、金属光沢は失われ 1000時間ぐらいで表面にふくれ発生 表面にさびは見られないが、
Cu+Niめっき	全く変化なし	めっき膜は黒ずみ、内部で酸化

特開平2-26003 (5)

次にめっきした試料を400～1000℃×0.5Hrの条件下で熱処理を施した。その時の磁気特性 (Hc) の結果を第4表に示した。

第 4 表

めっき上り	Hc (kOe)
400℃×0.5Hr	8.0
500℃	9.5
600℃	11.0
700℃	12.0
800℃	11.5
900℃	11.0
1000℃	10.0

500℃～800℃×0.5Hrの熱処理条件下で磁気特性 (Hc) の向上が見られ、特に600℃×0.5Hrの時 Hc 12.0 (kOe) 得られた。

さらにNd-Fe-B磁石表面にCu下地めっき後電解Niめっき処理を施した。これら試験片を60℃×95%湿度の恒温恒湿の条件下で

本発明による試験片は赤さび、剥離、ふくれ等の欠陥を生ずることなく、非常に耐食性に優れていることが判明した。

実施例 2

第6表に示すワット浴(ニッケルめっき浴)に0.1 mol/lのNdイオン、Feイオン溶液を加えた。

アノード側にNi板、カソード側にNd-Fe-B焼結体試片とし50℃の浴温中にて電流密度4.0 A/dm²で10分間Niめっきを行った。上記条件下で約10μmの厚みをもったNiめっき膜がNd-Fe-B磁石表面にめっきされた。

第 6 表

ニッケルメッキ浴(ワット浴)		
NiSO ₄ ・6H ₂ O	300(g/l)	2.5
NiCl ₂ ・6H ₂ O	45(g/l)	4.0 A/dm ²
H ₂ BO ₃	30(g/l)	10分
		50℃
	pH	浴温
	電流密度	時間
	電圧	浴

素地とNiめっきとの密着性は非常に良く、密着力試験でもふくれ、剥離等の欠陥はなかった。

このめっき膜内の断面をE、D、Xにより組成分析を行った。その結果を第7表に示す。

第 7 表 (wt%)

	Nd	Fe	Ni
A	1.2	5.3	93.5
B	0.7	3.8	95.5
C	0.3	1.4	98.3
D	0.2	1.1	98.8

Nd-Fe-B磁石表面近くのめっき膜にはNd、Feが他より多く、めっき膜内にNd、Feの濃度分布が見られた。

次にめっきした試料を600℃×0.5hrの条件で熱処理を施した。その結果、Hcが8(kOe)から11.5(kOe)へ向上した。

又、60℃×95%湿度の恒温恒湿の条件下で1500時間耐食性試験を行ったところ、赤さび、ふくれ、剥離等の変化は何ら観察されなかった。

[発明の効果]

以上説明した様に、本発明の耐食性を有する希土類永久磁石及びその製造方法においては、あらかじめRイオン又はFeイオンを含んだめっき浴を用いて水溶液電解めっきを行うことにより磁石表面のめっき膜中に、R、Fe元素が含有し、めっき膜内の内部と表面との間にR、Feの濃度分布をもっためっき膜が形成される。このめっき膜は素地との密着性が良く、かつ耐食性に優れた磁石を得ることが可能となった。更にめっき後熱処理を施すことにより、磁石特性の回復を図ることができ特に小物、薄物での保磁力の向上を促すことができる。

発明者 (7783) 弁理士 池田 慈保

